

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-213375

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-018828

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 05.02.1996

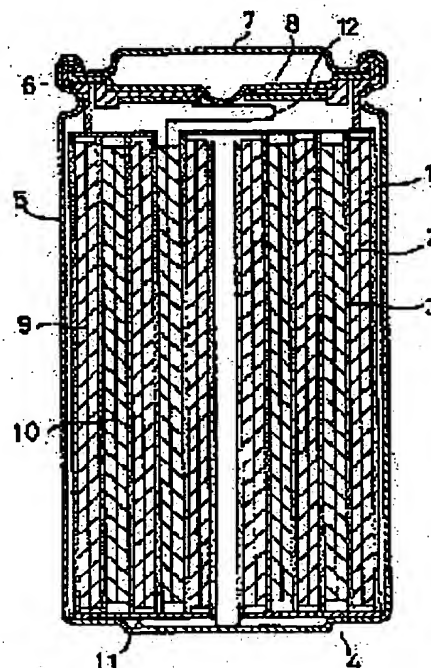
(72)Inventor : YAMAHIRA TAKAYUKI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent abnormal reactions associate with over-charging of a non-aqueous electrolyte secondary battery and prevent its quick breakage by adding a specific quantity of lithium carboxylate to a positive electrode chiefly containing lithium complex oxide of a specific composition.

SOLUTION: A negative electrode 1 furnished with electricity collector 9 and a positive electrode 2 equipped with an electricity collector 10 are accommodated in a battery can 5 with a separator 3 interposed, and inside the can is filled with a non-aqueous electrolyte, and in the over-part a thin plate 8 for shutting off the current is installed which works with the rise of the internal pressure of battery. The positive electrode 2 chiefly contains Li_xMO_2 (M is transition metal, and $0.05 \leq x \leq 1.10$), while the negative electrode 1 is formed from a carbon material capable of lithium doping and dedoping. In this secondary battery, 0.1-10wt.% lithium carboxylate of the positive electrode active material is added to the positive electrode. Example of the lithium carboxylate is a lithium salt of aliphatic or aromatic carboxylic acid having a dissociation constant, or the first dissociation constant, of 10^{-2} or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213375

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-18828

(22) 出願日 平成8年(1996)2月5日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山平 隆幸

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

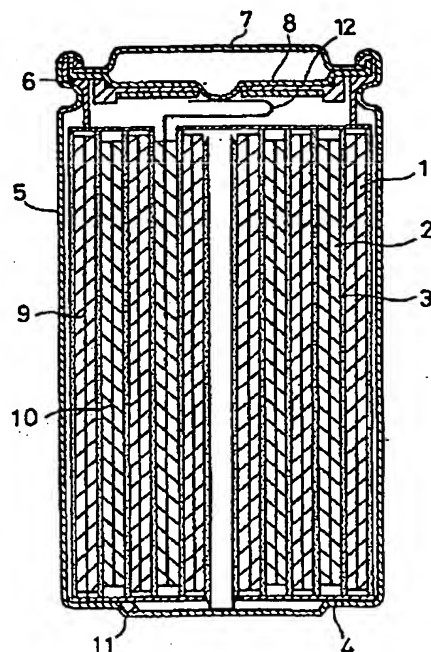
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電時に電流遮断装置が確実に作動し、急速な温度上昇などの過充電に伴う電池内部の異常反応を阻止し、急速に電池が破損することを防止する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な負極1と、リチウム複合酸化物よりなる正極2と、非水電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断装置8とを備えた非水電解質二次電池の正極2に、解離定数または第一解離定数が 10^{-3} 以下である脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩を所量添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li_xMO_2 (但しMは、1種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である。)を主体とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な負極と、非水電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段とを備え、

上記正極は、正極活物質に対してカルボン酸リチウムが0.1重量%~10重量%添加されてなり、

上記カルボン酸リチウムは、解離定数または第一解離定数が 10^{-2} 以下である脂肪酸カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関し、特に防爆型密閉構造の非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器には、高エネルギー密度の高い二次電池が要求されている。従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池などが挙げられるが、これら電池では放電電圧が低く、エネルギー密度が高い電池を得るという点では不十分である。

【0003】最近、非水電解質二次電池において、負極には、リチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ、脱ドーブ可能な物質を用い、また正極には、リチウムコバルト複合酸化物などのリチウム複合酸化物が用いる研究・開発が行われている。この電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつ、サイクル特性に優れている。

【0004】ところで、一般に密閉型の非水電解質二次電池では、充電時や電池使用機器の故障などが原因して、充電時に所定以上の電気量の電流が流れて過充電状態になると電池電圧が高くなり、電解液が分解してガス発生し電池内圧が上昇する。さらに、この過充電状態が続くと、電解質や活物質の急速な分解といった異常反応が起こり、急激な電池温度上昇が見られることがある。

【0005】かかる問題の対策として、特願昭63-265783号公報において防爆型密閉電池が提案されている。この防爆型密閉電池は、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断装置を備えている。この電流遮断装置を備えた電池は、例えば過充電状態が進んで電池内部の化学変化によりガスが発生・充満しそのガスの充満により電池内圧が上昇し始めると、電流遮断装置が作動して充電電流を遮断する。これにより、防爆型密閉電池は、電池内部の異常反応の進行を停止させ、急激な電池温度の上昇や電池内圧の上昇を防ぐことができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記防爆型密閉電池の構造をもち、負極にリチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようなドーブ・脱ドーブ可能な物質を用い、また正極にリチウムコバルト酸化物などのリチウム複合酸化物を用いた非水電解質二次電池は、過充電状態にした場合、電流遮断装置の作動するタイミングが一定せず、急速に温度が上昇するなどの電池内部の異常反応を早期に停止できずに電池が破損することがあった。

【0007】本発明者らが、この防爆型密閉電池における問題の原因について調査したところ、電池内圧がそれほど上昇していない時に急速な温度上昇や電池の破損が起こることが判明した。

【0008】本発明は、上述のような問題点を鑑みてなされたものであり、過充電時に電流遮断装置が確実に作動し、急速な温度上昇などの過充電に伴う電池内部の異常反応を阻止し、急速に電池が破損することを防止した非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成するために、本発明の非水電解質二次電池は、 Li_xMO_2 (但しMは、1種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である。)を主体とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な負極と、非水電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断装置とを備えてなり、上記正極は、正極活物質に対してカルボン酸リチウムが0.1重量%~10重量%添加されてなることを特徴とする。また、上記カルボン酸リチウムは、解離定数または第一解離定数が 10^{-2} 以下である脂肪酸カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩であることを特徴とする。

【0010】上記遷移金属は、Co、Ni及びMnの少なくとも1種類からなることが好ましい。

【0011】本発明の非水電解質二次電池においては、正極に脂肪酸カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩が添加されているので、電池内圧が上昇する前の急速な温度上昇などの電池内部の異常反応が阻止され、また過充電時には、炭酸ガスを発生して比較的穏やかに電池内圧を上昇させ、電流遮断装置を確実に作動させる。

【0012】また、ここで用いる脂肪酸カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩は、カルボン酸の解離定数が適正な範囲に設定されているので、保存中に副反応が起こることがなく、容量保存率も確保される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池は、 Li_xMO_2 (但しMは、1種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である。)を主体とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な負極と、非水

電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断装置とを備えてなり、上記正極は、正極活物質に対してカルボン酸のリチウム塩が0.1重量%~10重量%添加されてなる。また、上記カルボン酸のリチウム塩は、解離定数または第一解離定数が 10^{-2} 以下である脂肪族カルボン酸、又は芳香族カルボン酸のリチウム塩である。なお、ここで規定する解離定数、第一解離定数は、カルボン酸の解離定数、第一解離定数であり、リチウム塩のそれではない。

【0014】カルボン酸のリチウム塩の添加量が0.1重量%未満の場合、添加効果は無く、10重量%を越えた場合、電池の内部抵抗が高くなり、負荷特性が悪くなって、カルボン酸リチウムの添加効果は得られない。

【0015】また、解離定数または第一解離定数が 10^{-2} を越えるカルボン酸のリチウム塩を添加した電池においては、電解液に溶出するカルボン酸リチウムの量が多くなって、容量保存率が低下し、カルボン酸リチウムの添加効果は得られない。

【0016】上記のように、正極にカルボン酸リチウムを添加すると、過充電時において電池内圧がそれほど上昇する前に、急速な温度上昇などの電池内部での異常反応や急速な電池の破損が起こることがない。また、比較的穏やかに電池内圧が上昇することにより、電流遮断装置が確実に作動し充電電流を遮断させる。

【0017】この理由については明らかではないが、正極に添加されたカルボン酸リチウムが電気化学的に分解されて炭酸ガスを発生することから、何らかの形でこの炭酸ガスが過充電中での異常反応を抑制し、また、この炭酸ガスにより電流遮断装置が確実に作動されるためだと考えられる。

【0018】本発明において、正極には、 Li_xMO_x （但しMは、1種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を含んだ活物質が使用される。上記遷移金属は、Co、Ni及びMnの少なくとも1種類からなることが好ましい。かかる活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$ ）などの複合酸化物が挙げられる。

【0019】上記複合酸化物は、例えば、リチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。また、出発原料は、炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成可能である。

【0020】一方、負極には、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分

子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料、あるいは、金属リチウム、リチウム合金（例えば、リチウム-アルミ合金）の他、ポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーも使用可能である。

【0021】電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどの単独もしくは2種類以上の混合溶媒の使用が可能である。

【0022】電解質には、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li などの使用が可能である。

【0023】また、上記電流遮断装置としては、通常この種の電池に設けられる電流遮断手段がいずれも採用可能であり、電池の内圧に応じて電流を遮断できるものであれば良い。

【0024】

【実施例】以下に、本発明の好適な実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0025】作製した電池の構造

後述する各実施例と各比較例において作製した電池の構造を図1に示す。本発明に係る非水電解質二次電池は、図1に示すように、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とをセパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0026】前記電池缶5には、電池蓋7が封口ガスケット6を介してかしめることによって取り付けられ、それぞれ負極リード11及び正極リード12を介して負極1及び正極2と電氣的に接続され、電池の負極及び正極として機能するように構成されている。前記正極リード12は、電流遮断用薄板8に溶接されて取り付けられ、この電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電氣的接続が図られている。

【0027】前記電流遮断用薄板8は、電池内圧が上昇するとそれとともなって押し上げられて変形されるようになっており、上記正極リード12は、この電流遮断用薄板8の変形によって電流遮断用薄板8と溶接された部分を残して切断されるようになっている。

【0028】先ず、蟻酸のリチウム塩を0.1重量%~10重量%添加して正極を作製した実施例について説明

する。

【0029】実施例1

まず、正極を次のようにして作製した。正極活物質 (LiCoO_2) は、炭酸リチウムと炭酸コバルトを Li/Co (モル比) = 1 になるように混合し、空气中で 900°C 、5時間焼成して得た。この試料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSカードの LiCoO_2 と良く一致していた。また、この試料中の炭酸リチウムを定量したところ、全く検出されず、0%であった。その後、自動入鉢を用い、粉碎して LiCoO_2 を得た。

【0030】なお、試料中の炭酸リチウム量は、試料を硫酸で分解し生成した CO_2 を塩化バリウムと水酸化ナトリウム溶液中に導入して吸収させた後、塩酸標準溶液で滴定することにより CO_2 を定量し、その CO_2 量から換算して求めた。

【0031】このようにして得られた正極活物質 (LiCoO_2) を 99.9 重量%、蟻酸リチウムを 0.1 重量%よりなる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これを N-メチル-2ピロリドンに分散してスラリー状とした。次に、このスラリーを正極集電体 10 である帯状のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成形した正極 2 を作製した。

【0032】負極は次のようにして作製した。出発物質には、石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を 10~20% 導入 (いわゆる酸素架橋) した後、不活性ガス中 1000°C で焼成して得たガラス状炭素に近い性質の難黒鉛炭素材料を用いた。この試料について、X線回折測定を行った結果、(002) 面の面間隔は 0.376nm であった。また真比重は、1.58 であった。このようにして得られた炭素材料を 90 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 重量%の割合で混合して負極合剤を作製し、これを N-メチル-2ピロリドンに分散してスラリー状とした。次に、このスラリーを負極集電体 9 である帯状の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮形成して負極 1 を作製した。

【0033】この帯状の負極 1、正極 2、及び $25\mu\text{m}$ の微孔性フィルムからなるセパレータ 3 を順々に積層してから渦巻型に多数回巻回することにより巻回体を作製した。

【0034】次に、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶 5 の底部に絶縁板 4 を挿入し、上記巻回体を収納した。そして、負極 1 の集電をとるためにニッケル製の負極リード 11 の一端を負極 1 に圧着し、他端を電池缶 5 に溶接した。また、正極 2 の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード 12 の一端を正極 2 に取り付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板 8 に溶接し、この電流遮断用薄板 8 を介して電池蓋 7 に溶接した。

【0035】この電池缶 5 の中に、プロピレンカーボネート 50 容量%、ジエチルカーボネート 50 容量%の混合溶媒中に LiPF_6 を 1mol 溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット 6 を介して電池缶 5 をかしめることで電池蓋 7 を固定し、直径 14mm 、高さ 50mm の円筒形非水電解質電池 (実施例 1) を作製した。

【0036】実施例2

実施例 1 で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99.5 重量%、蟻酸リチウム 0.5 重量%として得られる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例 1 と全く同様にして円筒型電池 (実施例 2) を作製した。

【0037】実施例3

実施例 1 で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 95 重量%、蟻酸リチウム 5 重量%として得られる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例 1 と全く同様にして円筒型電池 (実施例 3) を作製した。

【0038】実施例4

実施例 1 で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 90 重量%、蟻酸リチウム 10 重量%として得られる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例 1 と全く同様にして円筒型電池 (実施例 4) を作製した。

【0039】次に、蟻酸リチウム以外の脂肪族飽和カルボン酸のリチウム塩を添加して正極を作製した実施例について説明する。

【0040】実施例5

実施例 1 で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99 重量%、酢酸リチウム 1.0 重量%として得られる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例 1 と全く同様にして円筒型電池 (実施例 5) を作製した。

【0041】実施例6

実施例 1 で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99 重量%、プロピオン酸リチウム 1.0 重量%として得られる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例 1 と全く同様にして円筒型電池 (実施例 6) を作製した。

【0042】実施例7

実施例 1 で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99 重量%、酪酸リチウム 1.0 重量%として得られる混合品を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、

10

20

30

40

50

結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例7）を作製した。

【0043】実施例8

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、吉草酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例8）を作製した。

【0044】次に、脂肪酸飽和ジカルボン酸のリチウム塩を添加して正極を作製した実施例について説明する。

【0045】実施例9

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、マロン酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例9）を作製した。

【0046】実施例10

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、コハク酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例10）を作製した。

【0047】実施例11

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、グルタル酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例11）を作製した。

【0048】次に、不飽和ジカルボン酸のリチウム塩を添加して正極を作製した実施例について説明する。

【0049】実施例12

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、フマル酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例12）を作製した。

【0050】次に、芳香族カルボン酸のリチウム塩を添加して正極を作製した実施例について説明する。

【0051】実施例13

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、フタル酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合

で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（実施例13）を作製した。

【0052】一方、カルボン酸リチウムの添加量の違いによる効果を実施例と比較するために行った比較例について説明する。

【0053】比較例1

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（比較例1）を作製した。

【0054】比較例2

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99.95重量%、蟻酸リチウム0.05重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（比較例2）を作製した。

【0055】比較例3

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 85重量%、蟻酸リチウム15重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（比較例3）を作製した。

【0056】次に、カルボン酸の解離定数の違いによる効果を実施例と比較するために行った比較例について説明する。

【0057】比較例4

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、シュウ酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（比較例4）を作製した。

【0058】比較例5

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、マレイン酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池（比較例5）を作製した。

【0059】次に、無機酸のリチウム塩を添加した時の効果を実施例と比較するために行った比較例について説明する。

【0060】比較例6

実施例1で得た LiCoO_2 を用い、 LiCoO_2 99重量%、炭酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%

結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極合剤を作製し、これ以外は、実施例1と全く同様にして円筒型電池(比較例6)を作製した。

【0061】上述の実施例1～実施例13、比較例1～比較例6の電池を各々20個ずつ作製し、印加電圧10V、電流1.5Aで、電池が機能しなくなる状態まで、過充電を行った。これにより、電池の急速な温度上昇や急速な破損が生じるといった電池の損傷品の発生率を調べた。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	カルボン酸 添加量 (%) *	電池損傷品 発生率 (%)
実施例1	0.1	0
実施例2	0.5	0
実施例3	5.0	0
実施例4	10.0	0
実施例5	1	0
実施例6	1	0
実施例7	1	0
実施例8	1	0
実施例9	1	0
実施例10	1	0
実施例11	1	0
実施例12	1	0
実施例13	1	0
比較例1	0	100
比較例2	0.05	75
比較例3	15.0	0
比較例4	1	0
比較例5	1	0
比較例6	1	0

*カルボン酸添加量 $\frac{\text{カルボン酸wt.}}{(\text{カルボン酸} + \text{LiCoO}_2)\text{wt.}} \times 100$

【0063】上述した電池を最大充電電圧4.2V、充電電流500mAで7時間充電し、500mAの定電流で終止電圧2.75Vまで放電させて、初期電池容量を調べた。その結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

	カルボン酸 添加量 (%) *	初期 電池容量 (mAh)
実施例1	0.1	450
実施例2	0.5	446
実施例3	5.0	428
実施例4	10.0	407
実施例5	1	445
実施例6	1	446
実施例7	1	446
実施例8	1	445
実施例9	1	445
実施例10	1	446
実施例11	1	446
実施例12	1	445
実施例13	1	445
比較例1	0	450
比較例2	0.05	448
比較例3	15.0	350
比較例4	1	445
比較例5	1	445
比較例6	1	445

*カルボン酸添加量 $\frac{\text{カルボン酸wt.}}{(\text{カルボン酸} + \text{LiCoO}_2)\text{wt.}} \times 100$

【0065】上述した電池を常温で1カ月間保存し、その時の電池容量を調べ、初期の電池容量と比較して容量保存率の低下を調べた。その結果を表3に示す。

【0066】

【表3】

	カルボン酸 添解離定数 kpまたはk1	常温1カ月 保存後 電池容量 (mAh)	常温1カ月 保存後 容量保持率 (%)
実施例1	2.4×10^{-4}	405	90
実施例2	2.4×10^{-4}	401	90
実施例3	2.4×10^{-4}	385	90
実施例4	2.4×10^{-4}	366	90
実施例5	1.85×10^{-5}	401	90
実施例6	1.22×10^{-5}	401	90
実施例7	1.5×10^{-5}	401	90
実施例8	1.56×10^{-5}	401	90
実施例9	1.17×10^{-3}	401	90
実施例10	8.71×10^{-5}	401	90
実施例11	4.73×10^{-5}	401	90
実施例12	9.3×10^{-4}	401	90
実施例13	2.9×10^{-4}	401	90
比較例1	-	405	90
比較例2	2.4×10^{-4}	405	90
比較例3	2.4×10^{-4}	315	90
比較例4	5.36×10^{-2}	356	80
比較例5	1.17×10^{-2}	334	75
比較例6	4.4×10^{-7}	378	85

【0067】また、上述した電池を90℃で10日間保存し、その時の電池内圧を調べた。その結果を表4に示す。

30

【0068】

【表4】

	カルボン酸 添離定数 kpまたはk1	90℃10日 保存後 電池内圧 (kg/cm ²)
実施例1	2.4×10^{-4}	3.0
実施例2	2.4×10^{-4}	3.5
実施例3	2.4×10^{-4}	4.0
実施例4	2.4×10^{-4}	5.0
実施例5	1.85×10^{-5}	3.5
実施例6	1.22×10^{-5}	3.5
実施例7	1.5×10^{-5}	3.5
実施例8	1.56×10^{-5}	3.5
実施例9	1.17×10^{-3}	3.5
実施例10	8.71×10^{-5}	3.5
実施例11	4.73×10^{-5}	3.5
実施例12	9.3×10^{-4}	3.5
実施例13	2.9×10^{-4}	3.5
比較例1	-	3.0
比較例2	2.4×10^{-4}	3.0
比較例3	2.4×10^{-4}	6.0
比較例4	5.36×10^{-2}	3.5
比較例5	1.17×10^{-2}	3.5
比較例6	4.4×10^{-7}	12.0

【0069】表1に示したように、正極(LiCoO₂)にカルボン酸のリチウム塩が0.1重量%以上添加された実施例1～実施例13、比較例3～比較例6の電池では、電池損傷品の発生率は極めて低かった。このことから、正極にカルボン酸リチウムを添加することは、急速な電池温度の上昇や急速に破損を防止する上で有効であることがわかった。

【0070】しかし、表2からわかるように、カルボン酸リチウムの添加量が15重量%を越えた比較例3では、電池容量の低下が増加している。これは、カルボン酸リチウムの導電性が低いため、15重量%以上のカルボン酸リチウムが添加されると電池の内部抵抗が高くなり、負荷特性が悪くなると推定される。そのため、カルボン酸リチウムの添加量は、0.1～10重量%が望ましい。

【0071】本実施例1～本実施例8では、脂肪酸飽和カルボン酸リチウムとして蟻酸～吉草酸のリチウム塩を用いたが、さらに、分子量の大きいカルボン酸リチウムを用いることも可能である。また、実施例9～実施例11では、ジカルボン酸リチウムとしてマロン酸、コハク酸、グルタル酸のリチウム塩を用いたが、さらに、分子量が大きいジカルボン酸リチウムを用いることも可能である。さらに、トリカルボン酸のリチウム塩である、エ

タントリカルボン酸リチウム等も使用可能である。

【0072】実施例12では、不飽和カルボン酸リチウムとしてフマル酸リチウムを用いたが、他の不飽和カルボン酸リチウムでも同様な効果が期待できる。また、実施例13では、芳香族カルボン酸のリチウム塩としてフタル酸リチウムを用いたが、他の芳香族カルボン酸のリチウム塩でも同様な効果が期待できる。

【0073】しかし、表3からわかるように、比較例4と比較例5における電池では、容量保存率が低下する。10 シュウ酸リチウム、マレイン酸リチウム等の解離定数が高いカルボン酸のリチウム塩を用いた場合には、電解液に溶出するカルボン酸リチウムの量が多くなり、保存中に副反応が発生するため、容量保存率が低下すると推定される。したがって、どのカルボン酸リチウムを使用しても本実施例のような効果があるというわけではなく、解離定数または第一解離定数の低いカルボン酸のリチウム塩を使用することが不可欠である。正極合剤中に添加するカルボン酸のリチウム塩には、容量保存率を低下させないために、解離定数、第一解離定数が 10^{-3} 以下のカルボン酸のリチウム塩を用いることが望ましい。

20 【0074】さらに、表4からわかるように、無機酸塩である炭酸リチウムを用いた比較例6では、電池内圧が上昇している。比較例6では、電解液に溶出する量は少ないが、保存中における電解液の分解反応が多く、炭酸ガスが多量に発生し電池内圧が上昇したと推定される。したがって、正極合剤中に添加するカルボン酸のリチウム塩には、有機酸である脂肪酸カルボン酸のリチウム塩、もしくは芳香族カルボン酸のリチウム塩を用いるのが望ましい。

30 【0075】本実施例においては、正極合剤中に各種リチウム塩を添加して用いるが、電解液中に分散させて用いることも可能である。

【0076】なお、本実施例においては、正極活物質にLiCoO₂を用いたが、他の正極活物質、例えば、Li_xNi_yCo_{1-x-y}O₂ (但し $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0 < y \leq 1$) やLiMn₂O₄でも同様な効果が確認された。

40 【0077】以上の結果から、電流遮断装置を備えた本実施例における非水電解液二次電池は、解離定数または第一解離定数が 10^{-3} 以下である脂肪酸カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩を正極活物質(Li_xM_{1-x}O₂, 但しMは、1種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$)に添加することにより、過充電しても電流遮断装置が確実に作動して電池損傷品の発生を防止する。また、本実施例における非水電解液二次電池は、自己放電が少なく、高エネルギー密度でサイクル特性に優れている。

【0078】

50 【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、電流遮断装置を備えた本発明の非水電解質二次電池において

は、解離定数または第一解離定数が 10^{-1} 以下である脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸のリチウム塩を正極活物質に対して0.1～10重量%添加されたことにより、過充電しても上記電流遮断装置が確実に作動して、過充電に伴う電池内部の異常反応を阻止でき、急速な電池温度の上昇したり、急速に破損することを防止できる。

【0079】したがって、本発明によれば、高エネルギー密度でサイクル特性に優れるとともに、安全性が高く、工業的及び商業的価値が大である非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

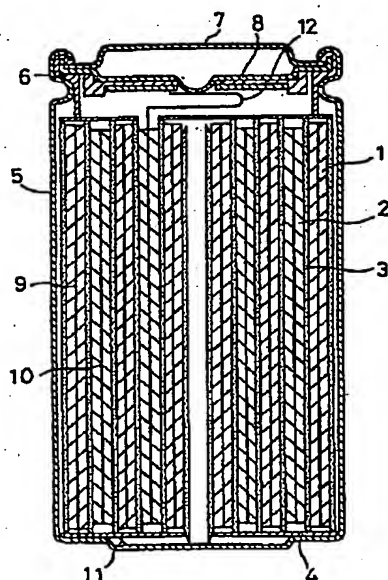
【図1】本発明の非水電解質二次電池の構成例を示す概略縦断面図である。

*【図2】

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガスケット
- 7 電池蓋
- 8 電流遮断用薄板
- 9 負極集電体
- 10 正極集電体
- 11 負極リード
- 12 正極リード

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成8年5月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質二次電池の構成例を示す概略縦断面図である。

【符号の説明】

1 負極

- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガスケット
- 7 電池蓋
- 8 電流遮断用薄板
- 9 負極集電体
- 10 正極集電体
- 11 負極リード
- 12 正極リード